云 南 植 物 研 究 6（3）：338—340，1984
Acta Botanica Yunnanica

丽江乌头的8-去乙酰滇乌碱

陈泗英　刘玉青
（中国科学院昆明植物研究所）

A NEW DITERPENOID ALKALOID 8—DEACETYL—YUNACONITINE FROM THE ROOTS OF ACONITUM FORRESTII

Chen Siying and Liu Yuqing
(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

丽江乌头（*Aconitum forrestii* Stapf）* 产于云南西部，民间用其根除风湿，全草杀虫，我们曾报道[1]从根部分得5个生物碱即塔拉胺（talatisamine），查斯马宁（chasmanine），滇乌碱（yunaconitine），6-羟基塔拉胺（6-hydroxyl-talatisamine），3-去氧-8-去乙酰滇乌碱（3-deoxy-8-deacetyl-yunaconitine）。最近我们又从分离3-去氧-8-去乙酰滇乌碱的母液中分离得到一个未见报道的生物碱：8-去乙酰滇乌碱（8-edacetyl-yunaconitine）。本文报告该生物碱的结构证明。

R_1=OH，R_2=OH；8-去乙酰滇乌碱
R_1=H，R_2=OH；3-去氧-8-去乙酰滇乌碱
R_1=OH，R_2=OAc；滇乌碱

8-去乙酰滇乌碱为无定形粉末，mp 101—105°C，根据化合物本身及衍生物质谱计算其分子式为$C_{33}H_{47}NO_{10}$，根据质谱m/z：617（M^+）602，586，135示为乌头碱型生物碱。红外光谱ν_{max}^{KBr} cm^{-1}示有酯基（1718，1708，1260），芳环（1610，1515，850）和羟基（3450）。^{1}H核磁共振谱（$CDCl_3$）δ：示有一个氮乙基上甲基（1.07，3H，t，J=7Hz），五个甲氧基（3.28，3.30，3.31，3.40，3.82各3H，s），四个大茴香酰基的芳环质子（6.97，8.06各2H，J=8Hz，AA′BB′系统）及酯基偕氢（5.13，1H，d，J=

本文于1983年12月15日收到
*实验样品于1979年10月采自云南丽江玉龙山。植物学名经王文采教授鉴定。
1）S. W. Pelletier，陈泗英，待发表。

4.5Hz）。无乙酰基上甲基质子。^{13}C核磁共振谱（$CDCl_3$）示有32个峰，其化学位移值与滇乌碱[1]及3-去氧-8-去乙酰滇乌碱[1]相比较极为相似，除芳环上的3个外，另外四个季碳峰43.3，50.3ppm与滇乌碱的C_4和C_{11}的化学位移值一致。73.8，76.0ppm则与3-去氧-8去乙酰滇乌碱的C_8和C_{13}化学位移值一致（见表1），C_8及其邻近碳的化学位移值与滇乌碱相比较也符合乙酰基被羟基取代后的α、β效应位移规律[2]，即C_8的δ

表1　^{13}C核磁共振化学位移值

碳位	8-去乙酰滇乌碱	3-去氧-8-去乙酰乌碱	滇乌碱
1	83.2	85.3	83.2
2	33.7	26.0	33.7
3	71.9	34.9	71.3
4	43.3	39.3(s)	43.2
5	47.5	49.6	47.4
6	82.5	82.5	82.3
7	48.9	49.2	44.8
8	73.8	73.6(s)	85.6
9	53.4	53.6	48.8
10	42.1	42.3	40.8
11	50.3	50.2(s)	50.3
12	36.0	36.4	35.3
13	76.0	76.1(s)	74.8
14	79.9	80.1	78.6
15	42.1	41.9	39.6
16	83.2	83.3	83.6
17	61.9	62.2	61.6
18	77.3	80.5	76.6
19	48.9	49.2	48.8
N—CH_2	47.8	48.3	47.4
CH_3	13.5	13.5	13.3
1—OCH_3	56.1	56.2	56.8
6—OCH_3	58.3	58.2	58.8
16—OCH_3	57.5	57.5	57.8
18—OCH_3	59.1	59.1	59.1
S—OCH_3	55.4	55.4	55.4
O=C			169.9
CH_3			21.7
O=C	166.5	166.6(s)	166.1
C_6H_5	113.8	113.7	113.8
	122.4	122.4(s)	122.6
	131.8	131.7	131.7
	163.6	163.9(s)	163.5

值向高场位移11.8ppm（α效应），C_7，C_9，C_{15}的δ值分别向低场位移4.1，4.6，2.5ppm（β效应）。至于C_3，C_{13}位的羟基以及五个甲氧基的位置由^1H和^{13}C核磁共振谱及质谱与滇乌碱相比较即得以证明，故该结构应推导为8-去乙酰滇乌碱。

为进一步证明该结构的推导，将该碱与滇乌碱在同条件下用对甲苯磺酸与醋酐进行乙酰化，所得乙酰化产物熔点分别为149—151°C及151—153°C，两者测混合熔点不下降，薄层层析的Rf值一致。质谱的分子离子峰m/z(M^+,743)及其碎片峰 m/z（728，712，683，652，135），^1H核磁共振谱（$CDCl_3$）δ值：1.11(3H，t，J=7Hz，N-乙酰基上甲基)，1.31(3H，s，乙酰基上甲基)，2.04，2.06，（各3H，s，乙酰基上甲基），6.90，8.04（各2H，d，芳环上的四个质子），皆证明为3，13-二乙酰滇乌碱，从而确证该结构为8-去乙酰滇乌碱。

为了排除此碱是在碱磨苯泡提取过程中人为产生的可能，我们将滇乌碱在10%碳酸钾甲醇溶液回流，结果未能得到此碱。

最近，王崇恒等报告[3]从该植物中分离到丽乌碱（liwaconitine），黄草乌碱丙（vilmorrianine c）粗茎乌碱（crassicauline），展花乌头碱（chasmaconitine），阿克诺辛碱（aconosine），卡马乌原碱(cammaconine)及滇乌碱。1981年陈维新等[4]也报告从该植物的变种中分离到一个新生物碱称为（forresaconitine）。其化学结构实际上即为1965年朱任宏等首先分离的[5]1979年杨崇仁等确定其结构的黄草乌碱丙[6，7]，关于这一点，王崇恒等亦已注意到。

参 考 文 献

〔1〕 杨崇仁、王德祖、吴大刚、郝小江、周俊，1981：几个新乌头碱型二萜生物碱的^{13}C核磁共振谱的研究。化学学报，39(5)：445—452。

〔2〕 Pelletier, S. W. and Z. Djarmati, 1976: Carbon-13 nuclear magnetic resonance: aconitine-type diterpenoid alkaloids from *Aconitum* and *Delphinium* species. *J. Am. Chem. Soc.* 98:2631—2635.

〔3〕 王崇恒、陈迪华、宋维良，1983：丽江乌头根的化学成分。中草药，14(1)：5—7。

〔4〕 Chem Wei-shin, Eberhard Britmaier, 1981: Foresaconitine, the main alkaloid from the roots of *Aconitum forrestii* Stapf. *Chem. Ber.* 114: 394—397.

〔5〕 朱元龙、朱任宏，1965：黄草乌根中的生物碱。药学学报，12(3)：167—170。

〔6〕 杨崇仁、郝小江、周俊，1979：黄草乌碱乙和碱丁的结构。云南植物研究，1(2)：41—43。

〔7〕 杨崇仁、郝小江、王德祖、周俊，1981：黄草乌碱甲和碱丙的化学结构。化学学报。39(2)：147—152。